

PCT/JP2004/009251

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

23.6.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年11月20日

RECD 15 JUL 2004

出願番号  
Application Number: 特願2003-390092

WIPO PCT

[ST. 10/C]: [JP2003-390092]

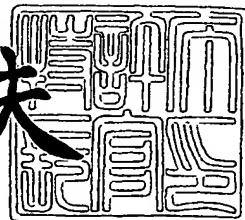
出願人  
Applicant(s): 株式会社ジャパンエナジー

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 TY151108P1  
【提出日】 平成15年11月20日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C07C 67/02  
【発明者】  
【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南三丁目 17番35号 株式会社ジャパンエナジー内  
【氏名】 古田 智史  
【特許出願人】  
【識別番号】 000231109  
【氏名又は名称】 株式会社ジャパンエナジー  
【代表者】 高萩 光紀  
【代理人】  
【識別番号】 100096367  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 藤吉 一夫  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 007928  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0216031

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項1】

原料エステルとアルコールを触媒に接触させることによるエステル交換反応によりエステルを製造する製造方法において、  
触媒が、Ⅲ族元素またはV族元素と非晶質ジルコニウム酸化物とを含み、Ⅲ族元素とV族元素の合計の含有量が元素換算でジルコニウム元素重量に対し0.5重量%以上であり、非晶質ジルコニウム酸化物の含有量が触媒重量に対し10~99重量%であるエステルの製造方法。

## 【請求項2】

非晶質ジルコニウム酸化物の結晶化温度が450℃以上である請求項1記載のエステルの製造方法。

## 【請求項3】

液相状態の原料エステルと気相状態のアルコールを触媒に接触させる請求項1記載のエステルの製造方法。

## 【請求項4】

原料エステルが油脂類であり、アルコールがメタノールまたはエタノールである請求項1記載のエステルの製造方法。

## 【請求項5】

触媒中のⅢ族元素がアルミニウムであり、アルミニウムの含有量が、ジルコニウム元素重量に対して、元素換算で40~1重量%である請求項1記載のエステルの製造方法。

## 【請求項6】

触媒中のV族元素がりんであり、りんの含有量が、ジルコニウム元素重量に対して、元素換算で8~0.8重量%である請求項1記載のエステルの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】エステル交換反応によるエステルの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、トリグリセリド、ジグリセリド、モノグリセリドなどの原料エステルから、エステル交換反応により脂肪酸エステルなどのエステルを製造する方法に関する。 【背景技術】

【0002】

エステル交換反応は、例えば、脂肪酸とグリセリンのエステルである油脂を原料として、脂肪酸エステルを製造するために用いられる。触媒としては、苛性ソーダなどのアルカリ触媒、亜鉛触媒、リバーゼなどが用いられる。また、触媒を添加せずに超臨界状態で反応行わせることも提案されている。

【0003】

【特許文献1】特開平9-235573号公報

【特許文献2】特開平7-197047号公報

【特許文献3】特開2000-143586号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

苛性ソーダなどのアルカリ触媒を用いた場合には、反応時間が長く、また、反応後に触媒の分離工程が必要となる。また、原料が遊離脂肪酸を大量に含む場合には、それを除去するための前処理が必要である。あるいは、鹹化反応が起こるためエステル交換反応が進まないなどの課題があった。亜鉛触媒を用いた場合や超臨界状態の反応では、一般に、高圧下で反応が必要であった。

【0005】

本発明は、エステル交換反応を、短い反応時間で、かつ、常圧程度の圧力下で反応を行なうことができるエステル交換反応によるエステルの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明によるエステルの製造方法は、原料エステルとアルコールを触媒に接触させることによるエステル交換反応によりエステルを製造する製造方法において、触媒が、ⅢⅢ族元素またはⅤ族元素と非晶質ジルコニウム酸化物とを含み、ⅢⅢ族元素とⅤ族元素の合計の含有量が元素換算でジルコニウム元素重量に対し0.5重量%以上であり、非晶質ジルコニウム酸化物の含有量が触媒重量に対し10~99重量%である。非晶質ジルコニウム酸化物の結晶化温度が450℃以上であること、液相状態の原料エステルと気相状態のアルコールを触媒に接触させること、また、原料エステルが油脂類であり、アルコールがメタノールまたはエタノールであることが好ましい。

【0007】

触媒中のⅢⅢ族元素がアルミニウムであり、アルミニウムの含有量が、ジルコニウム元素重量に対して、元素換算で40~1重量%であること、または、触媒中のⅤ族元素がりんであり、りんの含有量が、ジルコニウム元素重量に対して、元素換算で8~0.8重量%であることが好ましい。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、常圧程度の圧力下で、短時間にエステル交換反応を進行することができる、かつ、生成物と触媒の分離も容易である。したがって、目的とするエステルを効率よく生産することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

## 〔原料エステル〕

本発明に用いられる原料エステルは、エステル化合物を主成分とするものであればよく、多価エステルでもよい。特には飽和又は不飽和の脂肪族カルボン酸（カルボン酸の炭素数が8～24程度）のグリセリドが好ましく用いられる。具体的には油脂類としては、大豆油、ヤシ油、オリーブ油、ラッカセイ油、棉実油、ゴマ油、パーム油、ひまし油などの植物性油脂や、牛脂、豚脂、馬脂、鯨油、イワシ油、サバ油などの動物性油脂があげられる。原料エステル中に遊離脂肪酸を0重量%～30重量%、特には1重量%～20重量%含んでいてもよい。

## 【0010】

## 〔アルコール〕

本発明に用いられるアルコールとしては、炭素数が1から3のアルコール、特には、メタノール、エタノールが好ましく用いられるが、多価アルコールでもよい。

## 【0011】

## 〔触媒〕

本発明で用いる触媒は、非晶質のジルコニウム酸化物を主成分とし、ジルコニウム酸化物の含有量は10～99重量%、特には40～99重量%、さらには80～98重量%が好ましい。ここで、ジルコニウム酸化物とは、水和酸化物の形態の場合も含む。また、非晶質であるとは、X線回折（XRD）により、回折ピークが実質的でないことがある。具体的には、回折ピークの強度が検出限界以下であるか、または、結晶性ジルコニウム酸化物による回折強度を100とした場合に、2以下のピークしか検出されないことである。

## 【0012】

本発明で用いる触媒は、III族元素またはV族元素をジルコニウム元素重量に対し0.5重量%以上含む。本発明で用いる触媒となる複合酸化物粉体は、一般に入手可能であり、例えば、第一稀元素化株式会社から購入することができる。

## 【0013】

III族元素としては、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、イットリウムなどを用いることができる。III族元素含有量は、元素重量比として、ジルコニウム元素の1/3以下が好ましく、アルミニウムの場合には、ジルコニウム元素重量に対して、元素換算で40～1重量%、望ましくは30～1重量%、より望ましくは25～1重量%含むことが好ましい。

## 【0014】

含有されているIII族元素は、触媒表面上にIII族元素と酸化ジルコニウムの双方が露出しており、III族元素によって酸化ジルコニウムの結晶成長が抑制される形態で触媒に含有されることが好ましい。これにより後述のように酸化ジルコニウムの結晶化温度は450℃以上となることが好ましい。III族元素が少なすぎると酸化ジルコニウムの結晶成長が促進され、多すぎるとIII族元素によって酸化ジルコニウムの多くの表面が覆われてしまうため、触媒活性は低下すと考えられる。

## 【0015】

V族元素としては、りん、砒素、アンチモン、ビスマスなどを用いることができる。含有量は、元素重量比として、ジルコニウム元素の1/5以下が好ましく、りんの場合にはジルコニウム元素重量に対して、元素換算で8～0.8重量%、特には6～1重量%含むことが好ましい。

## 【0016】

含有されているV族元素は、りんが単体または酸化物の形態で触媒表面を単分子層で覆うことが好ましい。III族元素とV族元素の両方を含有していてもよい。いずれの場合に於いても、酸化ジルコニウムの結晶成長が抑制されており、酸化ジルコニウムの結晶化温度が450℃以上、特には500℃以上、さらには550℃以上であることが好ましい。通常は900℃以下である。結晶化温度は、熱天秤-示差熱（TG-DTA）分析に於いて、室温から加熱し、重量変化は生じないまま生じる発熱ピークのピーク温度として測定することができる。

## 【0017】

触媒成分としてジルコニウム、ハフニウム、III族元素、V族元素およびVII族元素以外の金属元素の含有量は合計で1重量%以下、特には0.2重量%以下と実質的に含まれていないことが好ましい。また、必要に応じてVII族金属を触媒100重量部に対して0.1~5重量部添加してもよい。

## 【0018】

本発明で用いる触媒の平均粒径は2~200μm、特には4~40μmが好ましく、比表面積は100~400m<sup>2</sup>/g、特には150~400m<sup>2</sup>/gが好ましく、また、中央細孔直径D50は2~10nm、特には2~8nmが好ましい。なお、比表面積、中央細孔直径は、窒素急吸脱着法により測定できる。また、触媒を成形する際にはバインダーとしてγ、γ等の結晶性を有するアルミナ等を使用しても良い。

## 【0019】

## 【エステル交換反応】

反応温度は、原料エステルが液相状態にあり、アルコールが気相状態となる温度であり、具体的には、100℃以上、特には150~350℃が好ましい。反応圧力は特に限定されないが、0.5~2気圧の大気圧程度の圧力においても十分に反応は進行する。いわゆる超臨界状態で反応させてもよい。反応時間も限定されるものではないが、バッチ式反応において0.1~1時間程度、流通式反応においては、WHSV(重量空間速度)0.5~5/時程度で生成物を十分に得ることができる。本反応により製造されたエステルは、触媒との分離の容易さから、液相で得られることが好ましい。反応形式は、バッチ式、流動式などを用いることができる。本発明の触媒は、固定床として用いることが好ましく、生成物には含まれることなく、分離回収される。

## 【実施例】

## 【0020】

以下、実施例により詳細に説明する。触媒として用いた第一稀元素化株式会社製の複合酸化物の性状を表1にまとめる。また、比較のために、酸化ジルコニウム粉末(英国MEL社製試薬)を400℃で2時間空気中で焼成したもの(Z-1)を用いた。なお、X線回折ピークの有無は、理学電子製RAD-1C(CuK $\alpha$ 、管電圧30KV、管電流20mA)でスキャン速度4°/分、スキャン幅0.02°で回折ピークが検出限界を超えるピークが検出されたかの有無で決定した。検出限界を超えるピークがない場合、または、焼成した酸化ジルコニウム粉末(Z-1)のピーク強度を100として、2以下のピークしかない場合は、ピークはないとした。また、結晶化温度の測定のための熱天秤-示差熱分析(TG-DTA)は、マックサイエンス製(TG-DTA 2000S)で、空気流通下、昇温速度20℃/分、室温から1500℃まで昇温した。

## 【0021】

これらの酸化物を触媒とし触媒4gを、上下方向長さ50cm、内径1cmの固定床流通式反応器中に充填し、原料エステルとして大豆油(関東化学製)とアルコールとしてメタノールを上端から導入し、下端出口での大豆油の転化率をガスクロマトグラフィーにより、実験開始後4時間また20時間の時点で測定した。反応条件は、反応温度：200℃または250℃、大豆油の原料流量：3.0g/時、メタノールの原料流量：4.4g/時、WHSV：1.85/時とした。

## 【0022】

エステル交換反応の実験結果を表1に示す。実験例1、2の複合酸化物を触媒として用いた場合に高い転化率であることがわかる。

## 【0023】

【表1】

実験番号	1	2	3	4
酸化物番号	K-1407	E-1565	E-1565	Z-1
組成(重量%)				
ZrO <sub>2</sub>	91.3	95.8	95.8	100
PO <sub>4</sub>	8.7	0.0	0.0	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	4.2	4.2	0.0
平均粒径(μm)	22.5	49	49	—
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	131	197	197	87
中央孔孔径(mm)	—	—	—	5.6
X線回折ピーク ZrO <sub>2</sub>	なし	なし	なし	あり
結晶化温度	745°C	626°C	626°C	既結晶化
反応温度(°C)	250	200	250	200
結晶率(20時間後)	83%	59%	80%	10%

【書類名】要約書

【課題】 エステル交換反応を、短い反応時間で、かつ、常圧程度の圧力下で反応を進行させることができるエステル交換反応によるエステルの製造方法を提供

【解決手段】 原料エステルとアルコールを触媒に接触させることによるエステル交換反応によりエステルを製造する製造方法において、触媒が、ⅢⅢ族元素またはV族元素と非晶質ジルコニウム酸化物とを含み、ⅢⅢ族元素とV族元素の合計の含有量が元素換算でジルコニウム元素重量に対し0.5重量%以上であり、非晶質ジルコニウム酸化物の含有量が触媒重量に対し10~99重量%である。

【選択図】 なし

【書類名】出願人名義変更届  
【あて先】特許庁長官 殿  
【事件の表示】  
【出願番号】特願2003-390092  
【承継人】  
【識別番号】304003860  
【氏名又は名称】株式会社ジャパンエナジー  
【代表者】高萩 光紀  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】246549  
【納付金額】4,200円  
【提出物件の目録】  
【物件名】履歴事項全部証明書 1  
【援用の表示】特願2003-107241の出願人名義変更届に添付した証明書を援用する  
【物件名】譲渡証 1  
【援用の表示】特願2003-107241の出願人名義変更届に添付した証明書を援用する

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-390092
受付番号	50400291417
書類名	出願人名義変更届
担当官	岩谷 貴志郎 7746
作成日	平成16年 3月30日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】 平成16年 2月24日

特願2003-390092

## 出願人履歴情報

識別番号 [000231109]

1. 変更年月日 1993年12月 8日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号  
氏 名 株式会社ジャパンエナジー

2. 変更年月日 2004年 1月 27日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号  
氏 名 ジャパンエナジー電子材料株式会社

特願2003-390092

出願人履歴情報

識別番号 [304003860]

1. 変更年月日 2004年 1月27日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号  
氏名 株式会社ジャパンエナジー